


ACETOACETIC ESTER GROUP-CONTAINING POLYVINYL ALCOHOL-BASED RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP9124874 (A)**Publication date:** 1997-05-13**Inventor(s):** YANAKA TETSUO**Applicant(s):** NIPPON SYNTHETIC CHEM IND**Classification:****- international:** **C08K5/09; C08K5/098; C08L29/04; C08K5/00; C08L29/00;**
(IPC1-7): C08L29/04; C08K5/09; C08K5/098**- European:****Application number:** JP19950308200 19951031**Priority number(s):** JP19950308200 19951031**Also published as:** JP3612124 (B2)**Abstract of JP 9124874 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having water resistance when prepares into film, despite the excellence of its aqueous solution in stability of viscosity, by adding a crosslinking agent to an acetoacetic ester group-containing polyvinyl alcohol-based resin that contains respectively specific quantities of an alkali metal acetate and acetic acid. **SOLUTION:** This resin composition is obtained by adding (B) a crosslinking agent (e.g. aldehyde, amine compound, isocyanate compound or the like) in a quantity of 1-10wt.% or so based on a component A to (A) an acetoacetic ester group-containing polyvinyl alcohol-based resin which contains an alkali metal acetate in a quantity of 2wt.% or less and acetic acid in a quantity of 5wt.% or less (the weight ratio of the acetate to acetic acid is 0.01-100).

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-124874

(43) 公開日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 29/04	L G P		C 0 8 L 29/04	L G P
C 0 8 K 5/09			C 0 8 K 5/09	
5/098			5/098	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-308200

(22) 出願日 平成7年(1995)10月31日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72) 発明者 谷中 鉄男

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、粘度安定性に優れたアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂と架橋剤からなる耐水性に優れた組成物を提供すること。

【解決手段】 アルカリ金属の酢酸塩を2重量%以下、酢酸を5重量%以下で、且アルカリ金属の酢酸塩／酢酸の重量比が0.01～100となるアルカリ金属の酢酸塩、酢酸を含むアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂 (A) と架橋剤 (B) からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属の酢酸塩を2重量%以下、酢酸を5重量%以下、且アルカリ金属の酢酸塩／酢酸の重量比が0.01～100となる割合でアルカリ金属の酢酸塩、酢酸を含むアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂（A）と架橋剤（B）よりなるアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物。

【請求項2】 アルカリ金属の酢酸塩を0.5重量%以下、酢酸を2重量%以下、且アルカリ金属の酢酸塩／酢酸の重量比が0.1～10となるアルカリ金属の酢酸塩、酢酸を含むアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂（A）と架橋剤（B）よりなる請求項1記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粘度安定性に優れたアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂（以下AA化PVAと略記する）と架橋剤からなる耐水性に優れた組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年AA化PVAは、その優れた特性により成形物、接着剤、紙加工剤、乳化剤、懸濁剤等の広範囲な用途に大量に使用されるようになり、従来ではほとんど問題とならなかったより高品質の物性が求められる様になっている。例えばAA化PVAの水溶液の粘度の安定性等である。本出願人は先に粘度安定性に優れたAA化PVAについて出願した（特願平7-136206号）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら該AA化PVAは単独で用いられることもあるが、耐水化を目的に架橋剤と併用されることも多く、その場合の耐水化能については未だ検討がなされていなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる問題を克服すべく鋭意検討しアルカリ金属の酢酸塩を2重量%以下、酢酸を5重量%以下、且アルカリ金属の酢酸塩／酢酸の重量比が0.01～100となるアルカリ金属の酢酸塩、酢酸を含むAA化PVAが、水溶液粘度の安定性に優れているにもかかわらず、架橋剤を加えフィルムにすると耐水化能に優れることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明のAA化PVA組成物について詳述する。本発明のAA化PVA（A）は、ポリビニルアルコール系樹脂（以下PVAと略記する）とジケテンを反応させる方法、PVAをアセト酢酸エステルと反応させる方法、酢酸ビニルとアセト酢酸ビニル

を共重合させる方法等いずれの方法で製造しても良いが、製造工程が簡略で、品質の良いAA化PVAが得られる点から、PVAとジケテンを反応させる方法で製造するのが好ましい。PVA粉末とジケテンを反応させる方法としては、PVAとガス状あるいは液状のジケテンを直接反応させても良いし、有機酸をPVA粉末に予め吸着吸蔵せしめた後、不活性ガス雰囲気下で液状又はガス状のジケテンを噴霧、反応するか、またはPVA粉末に有機酸と液状ジケテンの混合物を噴霧、反応するなどの方法が用いられる。

【0006】原料PVAとしては、ポリ酢酸ビニルなどポリビニルエステルの部分又は完全ケン化物のほか、酢酸ビニルを主体とし、これと他の共重合可能なモノマー、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアルリルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシプロピレン（メタ）アリルエーテルなどのポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシエチレン（1-（メタ）アクリルアミド-1，1-ジメチルプロピル）エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等との共重合体やPVAをアセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化などした「後変性」PVAも用いられる。

【0007】該PVAの平均ケン化度は60モル%以上、平均重合度は50～4000が好ましい。

【0008】上記樹脂に対するアセト酢酸エステル化度（以下AA化度と略記する）は、0.05モル%以上で水溶性を有する範囲内の最大限まで可能であるが、通常は0.1～40モル%、なかんずく0.2～20モル%の範囲から選ぶことが多い。AA化度が余りに低いと耐水

化の目的が達成しえなくなる。又AA化度を40モル%以上にしても耐水性付与効果はそれ以上は向上せず、かつ水溶性の範囲をはずれることが多い。又残存する酢酸ビニル基は40モル%以下、好ましくは30モル%以下が適当である。

【0009】該PVAは粉末状、なかんずく粒径分布が狭く、かつ多孔性であるものが、ジケテンの均一吸着、吸収による反応の均一化及びジケテンの反応率の向上に寄与するので好ましい。粒度としては50~450メッシュ、好ましくは、80~320メッシュのものである。

【0010】有機酸を使用する方法では、有機酸としては酢酸が最も有利であるが、これのみに限られるものではなく、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸等も任意に使用される。有機酸の量は反応系内の原料PVA粉末が吸着及び吸蔵しうる限度内の量、換言すれば反応系の該樹脂と分離した有機酸が存在しない程度の量が好ましい。具体的には、原料PVA粉末100重量部に対して0.1~80重量部好ましくは、0.5~50重量部、特に好ましくは5~30重量部の有機酸を共存させるのが適当である。0.1重量%以下では本発明の効果は得難く、一方80重量%の過剰の有機酸が存在するとAA化度が不均一な生成物が得られやすく、未反応のジケテンが多くなる傾向がある。

【0011】有機酸を原料PVA粉末に均一吸着、吸蔵するには、有機酸を単独で該PVAに噴霧する方法、適当な溶剤に有機酸を溶解しそれを噴霧する方法等、任意の手段が実施可能である。

【0012】該PVA粉末とジケテンとの反応条件としては、該PVA粉末に液状ジケテンを噴霧等の手段によって均一に吸着、吸収せしめる場合は、不活性ガス雰囲気下、温度20~120℃に加温し、所定の時間攪拌あるいは流動化を継続することが好ましい。

【0013】またジケテンガスを反応させる場合、接触温度は30~250℃、好ましくは、50~200℃であり、ガス状のジケテンが原料PVA粉末との接触時に液化しない温度とジケテン分圧条件下に接触させることが好ましいが、一部のガスが液滴となることは、なんら支障はない。接触時間は接触温度に応じて、即ち温度が低い場合は時間が長く、温度が高い場合は、時間が短くてよいのであって、1分~6時間の範囲から適宜選択する。

【0014】ジケテンガスを供給する場合には、ジケテンガスそのままか、ジケテンガスと不活性ガスとの混合ガスでも良く、原料PVA粉末に該ガスを吸収させてから昇温しても良いが、該樹脂を加熱しながら、加熱した後に該ガスを接触させるのが好ましい。

【0015】AA化の反応の触媒としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、第一アミン、第二アミン、第三アミンなどの塩基性化合物が有効であり、該触媒量は公知

の反応方法に比べて少量で良く、PVA粉末に対し0.1~3.0重量%である。PVA粉末は、通常酢酸ナトリウムを含んでいるので触媒を添加しなくてもよい場合が多い。触媒量が多すぎるとジケテンの副反応が起こりやすく好ましくない。該PVA粉末の製品には製造工程中のアルコール類、エステル類及び水分を数%含んでいるものもあり、これらの成分中にはジケテンと反応して、ジケテンを消費し、ジケテンの反応率を低下せしめるので、反応に供する際には、加熱、減圧操作を行うなどして可及的に減少せしめてから使用することが望ましい。

【0016】AA化を実施する際の反応装置としては、加温可能で攪拌機の付いた装置であれば十分である。例えば、ニーダー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、その他各種ブレンダー、攪拌乾燥装置である。

【0017】本発明においては上記の如くして得られるAA化PVA(A)を用いるのであるが、かかるAA化PVA(A)は、アルカリ金属の酢酸塩は2重量%以下含まれることが必要であり、好ましくは0.5重量%以下、更に好ましくは、0.1重量%以下である。アルカリ金属の酢酸塩が2重量%を越えると、AA化PVAを水溶液にして長期間保存した時の増粘傾向が強くなりゲル化する。またAA化PVAを粉末で長期間保存したのち、水溶液にした時の粘度が製造直後の粉末を水溶液にした時の粘度に比べて、大きくなる傾向が強くなると共に不溶物が発生し、好ましくない。

【0018】本発明で用いるアルカリ金属の酢酸塩の定量法としては、試料を灰化した後、灰分を塩酸水溶液に加温下に溶解した溶液についての原子吸光法による。

【0019】酢酸は5重量%以下含まれることが必要であり、好ましくは2重量%以下、更に好ましくは、0.5重量%以下である。酢酸が5重量%を越えると、アルカリ金属の酢酸塩が2重量%を越えた場合と同様の現象が見られ好ましくない。本発明で用いる酢酸の定量法としては、ガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS法)によって求める。

【0020】アルカリ金属の酢酸塩、酢酸の含有量のコントロールとして要は、用いられるAA化PVA中の量が本発明の範囲内に入る様にすれば良く、そのコントロールの時期は任意である。例えば、原料PVAを製造する時のケン化で用いる時のアルカリ触媒の量を調節したり、原料PVA製造後アルカリ金属の酢酸塩を追加したり、除去したりいずれも任意である。酢酸量もPVA製造後に酢酸を添加したり、又多量に酢酸が含まれる原料PVAを洗浄、乾燥したりしても良い。又原末処理にとどまらず、AA化PVAの製造中又は製造後で、アルカリ金属の酢酸塩を添加したり、除去したり、酢酸を除去したり添加して、コントロールを行っても良い。工業的にはAA化PVA製造後、アルカリ金属の酢酸塩及び酢酸の除去を行う方法が実用的である。

10

20

30

40

50

【0021】アルカリ金属の酢酸塩を取り除くには、アルコール洗浄等の方法でAA化PVAを処理する。処理法として好ましくは、アルコール洗浄を用いる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等が用いられるが、好ましくはメタノールを用いる。この場合、メタノール洗浄は、PVAの1~15倍重量を使用し、5~60℃、0.5~2時間で1~3回程度洗浄すれば良い。

【0022】酢酸を取り除くには、アルコール洗浄や、減圧留去、乾燥処理、濾過、遠心分離等の方法でAA化PVAを処理する。これらの処理は同時又は別々のいずれでも良い。処理法として好ましくは、アルコール洗浄を用いる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等が用いられるが、好ましくはメタノールを用いる。この場合、メタノール洗浄は、PVAの1~15倍重量を使用し、5~60℃、0.5~2時間で1~3回程度洗浄すれば良い。

【0023】アルカリ金属の酢酸塩／酢酸の重量比は0.01~100であることが必要で、好ましくは、0.1~10である。該重量比が0.01より小さいときや該重量比が100を越えると、AA化PVA(A)を水溶液にして長期間保存した時の増粘傾向が強くなり、またAA化PVA(A)を粉末で長期間保存したのち、水溶液にした時の粘度が製造直後の粉末を水溶液にした時の粘度に比べて、大きくなる傾向が強くなり、好ましくない。

【0024】本発明のAA化PVA組成物は上記の如きAA化PVA(A)と架橋剤(B)とからなることを特徴とするもので架橋剤(B)としてはアルデヒド類、アミノ樹脂、アミン系化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、活性化ビニル化合物、エポキシ化合物、エステル、イソシアネート系化合物、多価アルコール、多塩基酸、フェノール系化合物が挙げられる。

【0025】アルデヒド類として具体的には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド等のモノアルデヒド、グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、マレインジアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、両末端アルデヒド化PVA等のジアルデヒド類、アリリデン酢酸ビニルジアセテート共重合体をケン化して得られる側鎖アルデヒド含有共重合体、ジアルデヒド澱粉、ポリアクロレインが挙げられる。

【0026】アミノ樹脂としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素などのアミノ化合物の1種又は2種以上とホルムアルデヒド又はその他のアルデヒドとの初期反応生成物その他の化合物で変性したものを言う。特にメチル化メチロールメラミン、ブチル

化メチロールメラミンなどのメチロールメラミンの部分又は完全エーテル化物の実用性が大きい。メチロール化したグアナミンや尿素のメチル化物やブチル化物も同様に用いられる。

【0027】アミン系化合物としては、アルキレン基とアミノ基を2個有するエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミンやヘキサメチレンテトラミン、ポリエチレンジアミンが挙げられる。

【0028】ヒドラジン化合物としてはヒドラジン、ヒドラジンの塩酸、硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、チオシアン酸、炭酸などの無機塩類及びギ酸、シュウ酸などの有機塩類が挙げられる。

ヒドラジド化合物としてはヒドラジンのメチル、エチル、プロピル、ブチル、アリル、フェニル、ベンジルなどの一置換体、1,1-ジメチル、1,1-ジエチル、4-*n*-ブチル-メチルなどの非対称二置換体、並びに1,2-ジメチル、1,2-ジエチル-1,2-ジイソプロピルなどの対称二置換体ヒドラジンヒドラートが用いられ、具体的には、カルボジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、グリコリック酸ジヒドラジド、ポリアクリル酸ジヒドラジドが挙げられる。

【0029】活性化ビニル化合物としては、ジビニルスルホンのマイクル付加物、 β -ヒドロキシエチルスルホンのマイクル付加物等が挙げられる。

【0030】エポキシ化合物としてはエピクロールヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジエーテル又はトリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン、ポリエポキシ化合物等が挙げられる。

【0031】エステルとしてはPVAのジカルボン酸エステル、PVAのコハク酸エステルトリエチレングリコールとアクリル酸メチルのマイクル付加物、モノクロル酢酸エステル、チオグリコール酸エステルやポリアクリル酸、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体等のポリカルボン酸等が挙げられる。

【0032】イソシアネート系化合物としてはトリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネートアダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス-4-フェニルメタントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及びこれらのケトオキシムブロック物又はフェノールブロック物、ポリイソシアネート等が挙げられる。多価アルコールとしては、エチレ

ングリコール、ヘキサメチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キシリット、アラビット、アドニット、マドニット、マンニット、ソルビット、ダルシットなどが挙げられる。

【0033】多塩基酸としてはフタル酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。

【0034】フェノール系化合物としてはフェノール系樹脂初期縮合物、レゾルシノール系樹脂等が挙げられる。

【0035】上記架橋剤(B)の中でも耐水性付与の点で特にアルデヒド類、アミン系化合物、イソシアネート系化合物を用いることが好ましい。本発明の組成物においてAA化PVA(A)に対する架橋剤(B)の添加量はその使用目的、種類によって多少変動するが通常は0.1~80重量%、好ましくは0.5~20重量%、特に好ましくは1~10重量%の範囲である。

【0036】該組成物は各種の用途においてその使用時に(A)と(B)を混合するのが普通であるが、用途によっては一旦(A)のみを塗被したりあるいは成型した後、(B)で後処理しても差支えない。

【0037】また該組成物には必要に応じ充填剤、着色剤、界面活性剤、繊維類、発泡剤、消泡剤、他の水溶性樹脂、水分散性樹脂(例えば各種エマルジョン)、揺変性改善剤等を添加してもよい。本発明によってえられたAA化PVA組成物は特異な性能を有しているの、その特性を利用して各種の用途に使用され得る。具体的な用途としては次の様なものが挙げられる。

【0038】(1)成形物関係

繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、防漏膜、暫定皮膜、ケミカルレース用

該成型物は耐水性や機械的強度が極めて優れている。

(2)繊維加工剤

該加工剤は各種繊維又は織物に対して柔軟性、弾力性、耐ドライクリーニング性、機械的強度、接着性などの点で顕著な効果を付与しうる。しかも、耐水性がすぐれているから耐洗濯堅牢性が良好で、その効果が恒久的である。

(3)接着剤関連

木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接着剤、粘着剤、再湿剤、不織布用バインダー、石膏ボードや繊維板等の各種建材用バインダー、各種粉体造粒用バインダー、セメントやモルタル用添加剤、ホットメルト型接着剤、感圧接着剤、アニオン性塗料の固着剤

【0039】(4)被覆剤関係

紙のクリアーコーティング剤、紙の顔料コーティング剤、紙の内添サイズ剤、繊維製品用サイズ剤、皮革仕上げ剤、塗料、防曇剤、金属腐食防止剤、亜鉛メッキ用光沢剤、帯電防止剤、導電剤

(5)疎水性樹脂用ブレンド剤関係

疎水性樹脂の帯電防止剤、及び親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他成形物用添加剤

(6)懸濁分散安定剤関係

塗料、墨汁、水性カラー、接着剤等の顔料分散安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合分散安定剤

【0040】(7)乳化分散安定剤

10 エチレン性不飽和化合物、ブタジエン性化合物の乳化重合用乳化剤、ポリオレフィン、ポリエステル樹脂等疎水性樹脂、エポキシ樹脂、パラフィン、ビチューメン等の後乳化剤

(8)増粘剤関係

各種水溶液やエマルジョンの増粘剤

(9)凝集剤関係

水中懸濁物及び溶存物の凝集剤、パルプ、スラリーの濾水性

(10)土壌改良剤関係

20 (11)感光剤、感光性レジスト樹脂

(12)その他イオン交換樹脂、イオン交換樹脂、イオン交換膜関係、キレート交換樹脂

【0041】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて更に詳しく説明する。尚例中にことわりのない限り、「部」とあるのは、「重量部」、「%」とあるのは、「重量%」を示す。

【0042】実施例1

30 酢酸ナトリウムを0.3%含有するPVA粉末(ケン化度99.4%、重合度1200、平均粒径100メッシュ)をニーダーに100部仕込み、これに酢酸60部を入れ、膨潤させ、回転数20rpmで攪拌しながら、60℃に昇温後、ジケテン25部と酢酸2部の混合液を4時間かけて滴下し、更に30分間反応させた。反応終了後メタノール500部で洗浄した後70℃で、6時間乾燥し、酢酸ナトリウム0.05%、酢酸0.1%(アルカリ金属の酢酸塩/酢酸の重量比0.5)を含む、AA化度6.0モル%のAA化PVA(A)を得た。

40 【0043】得られたAA化PVA(A)の粘度の安定性を以下の様に評価し表1に示した。

(1)(A)AA化PVAの安定性

①水溶液の安定性

AA化PVA(A)の4%水溶液の20℃における粘度(a)をブルックフィールド型粘度計で測定した。一方該水溶液を60℃の恒温槽に1ヶ月放置した後水溶液の粘度(b)を測定し、(b)/(a)の粘度比で示した。

②粉末の安定性

50 AA化PVA(A)の粉末を、60℃、65%RHの恒温室に3ヶ月放置した後、4%水溶液を調製し、上記と

同様に該水溶液の粘度(c)を測定し、(c)/(a)で示した。これらの結果を表1に示す。

【0044】AA化PVA(A)粉末あるいは水溶液中のAA化PVA(A)100部に対し(B)架橋剤としてグリオキザール5部を加えて混合し、AA化PVA組成物を得た。得られたAA化PVA組成物から得られるフィルムの耐水性を次のようにして評価した。AA化PVA組成物の5%水溶液をポリエチレンシート上に流延して20~30℃で5時間乾燥し、厚み110μの透明なフィルムを作製した。このフィルムを80℃の沸騰水中に1時間浸漬後のフィルムの残存率を測定した。残存率とは下式により算出されるものである。

残存率(%) = (浸漬後のフィルム重量/浸漬前のフィルム重量) × 100

結果は表2に示した。

【0045】実施例2

酢酸ナトリウムを0.3%含有するPVA粉末(ケン化度88モル%、重合度1300、平均粒径200メッシュ)をニーダーに100部仕込み、回転数60rpmで攪拌しながら、液状ジケテン15部を室温で30分間にわたって噴霧添加した後、60℃に昇温して3時間反応させた。反応後、50部のメタノールで3回洗浄してから、酢酸ナトリウムを0.05部添加した後、60℃で、8時間乾燥し、酢酸ナトリウムを0.05%、酢酸0.01%(アルカリ金属の酢酸塩/酢酸の重量比5.0)を含む、AA化度3.3モル%のAA化PVA(A)を得、実施例1と同様に評価した。架橋剤(B)としてヘキサメチレンジアミンを同量用いる以外は実施例1と同様にAA化PVA組成物を得、同様に評価した。

【0046】実施例3

酢酸ナトリウムを0.3%含有するPVA粉末(ケン化度88モル%、重合度1300、平均粒径100メッシュ)をニーダーに100部仕込み、回転数20rpmで攪拌下に、1時間にわたって90℃に昇温しながら、蒸発器で発生させたジケテンガス8部を反応器内に流入させた。90℃に昇温後、さらに30分間攪拌後、水5部と酢酸10部を噴霧して混合し、減圧下(100mmHg)60℃で8時間乾燥させ、酢酸ナトリウムを0.1%、酢酸を2%(アルカリ金属の酢酸塩/酢酸の重量比0.05)含む、AA化度3.1モル%のAA化PVA(A)を得、実施例1と同様に評価した。架橋剤(B)としてトリレンジイソシアネートを同量用いる以外は実施例1と同様にAA化PVA組成物を得、同様に評価した。

【0047】実施例4

実施例1において、メタノール500部での洗浄をさらに1回追加し、乾燥条件を減圧下(100mmHg)70℃で6時間に変更した他は同様に製造し、酢酸ナトリウムを0.0075%、酢酸を0.001%(アルカリ

金属の酢酸塩/酢酸の重量比7.5)含む、AA化度3.1モル%のAA化PVA(A)を得、実施例1と同様に評価した。架橋剤(B)としてトリレンジイソシアネートを同量用いる以外は実施例1と同様にAA化PVA組成物を得、同様に評価した。

【0048】比較例1

実施例1において得られた(A)AA化PVAを用いてフィルムを作成する際に(B)架橋剤であるグリオキザールを用いない他は実施例1と同様に行った。

【0049】比較例2

実施例1においてメタノール量を100部に変更し、乾燥条件を40℃で、6時間に変更して、酢酸ナトリウム0.2%、酢酸5.3%(アルカリ金属の酢酸塩/酢酸の重量比0.04)を含む、AA化度6.0モル%のAA化PVA(A)を得、実施例1と同様に評価した。又実施例1と同様にAA化PVA組成物を得、同様に評価した。

【0050】比較例3

実施例1と同様にAA化反応を行い、洗浄メタノールを100部に変更し、更に乾燥条件を減圧下(100mmHg)で70℃で6時間として、酢酸ナトリウムを0.2%、酢酸0.001%(アルカリ金属の酢酸塩/酢酸の重量比200)を含む、AA化度6.0モル%のAA化PVA(A)得、実施例1と同様に評価した。又実施例1と同様にAA化PVA組成物を得、同様に評価した。

【0051】比較例4

実施例1において、AA化反応終了後、酢酸ナトリウムを3.0部加え攪拌して、乾燥工程を減圧下(100mmHg)60℃、3時間に変更した以外は同様の操作で製造し、酢酸ナトリウム2.2%、酢酸0.25%(アルカリ金属の酢酸塩/酢酸の重量比8.8)を含む、AA化度6.0モル%のAA化PVA(A)を得、実施例1と同様に評価した。又実施例1と同様にAA化PVA組成物を得、同様に評価した。

【0052】比較例5

酢酸ナトリウムを0.1%含有するPVA粉末(ケン化度99.5%、重合度1200、平均粒径200メッシュ)をニーダーに100部仕込み、これに酢酸30部、アセト酢酸メチル30部及び硫酸2部を加え80℃にて攪拌しながら8時間反応し、反応終了後メタノール50部で洗浄し、60℃、4時間乾燥し、酢酸ナトリウム0.02%、酢酸4%(アルカリ金属の酢酸塩/酢酸の重量比0.005)を含む、AA化度5.5モル%のAA化PVA(A)を得、実施例1と同様に評価した。又実施例1と同様にAA化PVA組成物を得、同様に評価した。

【0053】

【表1】

(7)

特開平9-124874

12

リ金属の酢酸塩、酢酸、アルカリ金属の酢酸塩／酢酸の重量比が特定範囲に規定されているので、水溶液、粉末の安定性がよく、架橋剤（B）と併用しても耐水性が良好である。

10

11
(A) AA化PVA粘度安定性

	(a) (cps)	(b)/(a)	(c)/(a)
実施例 1	13.2	2.0	1.1
実施例 2	12.3	2.0	1.1
実施例 3	12.3	3.0	1.2
実施例 3	12.3	3.0	1.2
比較例 1	13.2	2.0	1.1
比較例 2	13.2	ゲル化	不溶化
比較例 3	13.2	9.0	5.0
比較例 4	13.2	ゲル化	不溶化
比較例 5	13.2	ゲル化	不溶化

【0054】

【表 2】

AA化PVA
組成物耐水性
(%)

実施例 1	90
実施例 2	75
実施例 3	98
実施例 4	95
比較例 1	5
比較例 2	60
比較例 3	70
比較例 4	45
比較例 5	50

20

【0055】

【発明の効果】 本発明のAA化PVA（A）は、アルカ